

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-173222

(43)Date of publication of application : 04.07.1990

(51)Int.Cl. C22C 1/00  
C23C 14/34

(21)Application number : 63-327894 (71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 27.12.1988 (72)Inventor : OBATA MINORU

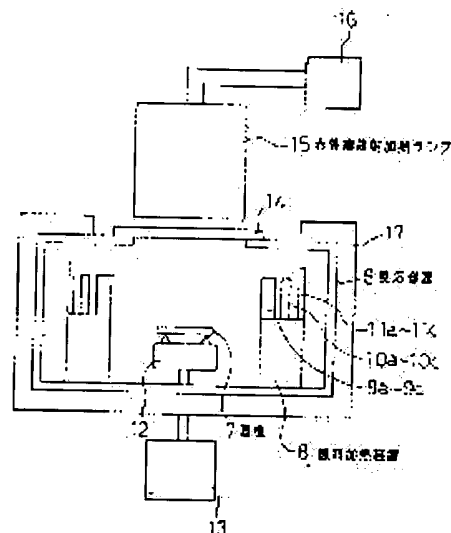
KOBANAWA YOSHIKO

## (54) APPARATUS FOR PRODUCING HIGH PURITY MULTI-ELEMENTS ALLOY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To easily produce high purity multi-elements alloy by heating plural number of raw materials to produce each iodide, further raising temp. of their iodides, dissociating them at the same time and precipitating.

**CONSTITUTION:** In a reaction chamber 6 under iodine atmosphere by heating to the prescribed temp. with a heater 17, two or more kinds of raw materials 9a-9c of Ti, Zr, Pb, etc., are set at position surrounding a substrate 7. To these raw materials 9a-9c, the heaters 10a-10c and reflectors 11a-11c are set, respectively to heat them to each suitable temp. for producing each iodide. Successively, the raw materials are radiated with infrared ray radiation heating lamp 15 through a quartz window 14 and two or more kinds of the iodides of  $TiI_4$ ,  $ZrI_4$ ,  $PbI_2$ , etc., produced with this method, is heated to the prescribed temp. By this method, the above iodides are dissociated at the same time to precipitate multi-elements alloy composed of Ti, Zr, Pb, etc., on the substrate 7 laid on a rotating substrate stage 12.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

DERWENT-ACC-NO: 1990-249910

DERWENT-WEEK: 199033

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Machine for producing high purity  
alloy - has separate metal sources with individual heaters  
in container with iodine atmos. and substrate at higher  
temp. to decompose iodide(s)

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA KK[TOKE]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0327894 (December 27, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 02173222 A		July 4, 1990	N/A
000	N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 02173222A	N/A	
1988JP-0327894	December 27, 1988	

INT-CL (IPC): C22C001/00, C23C014/34

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02173222A

BASIC-ABSTRACT:

The machine comprises a container filled with an iodine atmosphere, separate metal sources placed in the container and heated by respective heaters to form an iodide of each metal by reaction with iodine gas, and a substrate heated at a sufficiently higher temperature than that of the metal sources so that the

metal iodide decompose and become alloyed on the substrate.

USE - Production of high purity Pb-Zr-Ti alloy, etc. \_

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/5

TITLE-TERMS: MACHINE PRODUCE HIGH PURE ALLOY SEPARATE METAL  
SOURCE INDIVIDUAL

HEATER CONTAINER IODINE ATMOSPHERE SUBSTRATE  
HIGH TEMPERATURE  
DECOMPOSE IODIDE

DERWENT-CLASS: M25

CPI-CODES: M13-E01; M13-E06; M25-F;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-108135

PAT-NO: JP402173222A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02173222 A

TITLE: APPARATUS FOR PRODUCING HIGH PURITY  
MULTI-ELEMENTS ALLOY

PUBN-DATE: July 4, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OBATA, MINORU

KOBANAWA, YOSHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63327894

APPL-DATE: December 27, 1988

INT-CL (IPC): C22C001/00, C23C014/34

ABSTRACT:

PURPOSE: To easily produce high purity multi-elements alloy by heating  
plural number of raw materials to produce each iodide,  
further raising temp. of  
their iodides, dissociating them at the same time and  
precipitating.

CONSTITUTION: In a reaction chamber 6 under iodine  
atmosphere by heating to  
the prescribed temp. with a heater 17, two or more kinds of  
raw materials 9a-9c  
of (Ti) (Zr) Pb, etc., are set at position surrounding a  
substrate 7. To these  
raw materials 9a-9c, the heaters 10a-10c and reflectors

• 11a-11c are set,  
respectively to heat them to each suitable temp. for  
producing each iodide.  
Successively, the raw materials are radiated with infrared  
ray radiation  
heating lamp 15 through a quartz window 14 and two or more  
kinds of the iodides  
of  $\text{TiI}_{4\text{SB}}$ ,  $\text{ZrI}_{4\text{SB}}$ ,  $\text{PbI}_{2\text{SB}}$ , etc.,  
produced with this  
method, is heated to the prescribed temp. By this method,  
the above iodides are  
dissociated at the same time to precipitate multi-elements  
alloy composed of  
Ti, Zr, Pb, etc., on the substrate 7 laid on a rotating  
substrate stage 12.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-173222

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 22 C 1/00  
C 23 C 14/34

識別記号

J

庁内整理番号

7518-4K  
8520-4K

④ 公開 平成2年(1990)7月4日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高純度多元合金製造装置

⑰ 特 願 昭63-327894

⑱ 出 願 昭63(1988)12月27日

⑲ 発 明 者 小 畑 稔 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 発 明 者 小 嶋 佳 子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 三 好 保 男 外1名

## 明 細 書

## (従来の技術)

近年、高純度多元合金が半導体技術分野において注目されており、特に強誘電体メモリの製造に際して重要視されている。

この強誘電体メモリとは、強誘電体の特有の性質を利用した構成のものである。ここで、強誘電体の特有の性質とは、強誘電体の両端子間に直流電圧を印加することにより電気分極が生じた後は、印加電極を0にしても分極は0に成らないという残留分極が生じ、次いで、逆向きに直流電流電圧を印加して印加電圧を上昇させていくと分極が0になり、更に印加電圧を上昇させると逆方向の分極が生じることになる現象、即ち第4図に示す如くに電圧Eに対し残留分極Pが変化するヒステリシス特性を描く性質をいう。

このような性質を有する強誘電体を用いたメモリ素子においては、以下のような特長を有することになる。

① 不揮発メモリである。

② リフレッシュが不要である。

## 1. 発明の名称

高純度多元合金製造装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 反応容器と、前記反応容器内に配置された2種類以上の原料を各別に加熱してそれぞれのヨウ化物を生成させるヨウ化物生成手段と、前記ヨウ化物生成手段により生成した2種類以上のヨウ化物を同時に解離させる析出手段と、を具備することを特徴とする高純度多元合金製造装置。

(2) 前記析出手段は、回転駆動手段を備えていることを特徴とする請求項1記載の高純度多元合金製造装置。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の目的〕

## (産業上の利用分野)

本発明は、高純度多元合金製造装置に関し、特にヨウ化物分解法により高純度多元合金を製造する装置に関する。

- ③高集積化に向いている。
- ④ソフトエラー耐性にすぐれている。
- ⑤リークに強い。

一方、こうしたメモリ用の誘電体材料として、通常PZTと称される $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ が注目されている。このPZTは、薄膜化されてメモリ素子に供されることになり、一般にスパッタリング法によりPZT薄膜とされる。係るスパッタリング法によりPZT薄膜を得る場合、スパッタリングターゲットとして、酸化物ターゲット又は金属ターゲットを用いる。そして、特に、金属ターゲットを用いた場合のほうが、酸化物ターゲットを用いた場合に比べて、組成再現性、成膜速度の観点から有利であるとされている。

しかしながら、現在、工業的に生産されている純ジルコニウム(Zr)、純チタン(Ti)には、重金属、ガス元素等の不純物濃度が高いため、これらを材料としてなる金属ターゲットを用いた場合、成膜工程において金属ターゲット中の不純物が依存してPZT薄膜中に不純物が混入したまま

となるおそれ大きい。そこで、本願出願人は、ヨウ化物分解法により高純度金属を精製し得ることに着目した。

このヨウ化物反応法は、化学輸送法の一様であり、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、鉛(Pb)などの精製に使用される方法であって、ヨウ化物の生成、続く解離反応により所望の金属を高純度化することができる。例えばTiでは以下の如くの反応が利用される。



即ち、上記(1)式に示すようにTiとヨウ素とは、450～600℃の温度で反応し、TiI<sub>4</sub>は、1100～1500℃の温度でTiとヨウ素とに解離する。

具体的には、従来は第5図に示す如くの原理構成とされた精製装置により高純度チタンを製造している。図中の1は、原料Tiとヨウ素とを収容する反応容器である。この反応容器1の中央にはU字状のフィラメント2が吊るされ、このフィラ

メント2が給電治具3a、同3bを介して電源4に接続されている。反応容器1全体は、400～600℃に加熱される高温炉5の中に固定される。

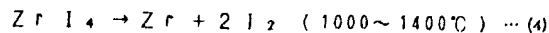
このような配置構造とすることにより、450～600℃の温度で反応容器中のTiとヨウ素とは、(1)式に従い反応し、TiI<sub>4</sub>を生成する。

一方、フィラメント2は、通電加熱により1100～1500℃に加熱されることになり、この温度において(2)式の反応によってTiI<sub>4</sub>からTiとI<sub>2</sub>とに分解する。そのため、分解したTiはフィラメント2上に析出し、I<sub>2</sub>は再び原料Tiと反応し、Tiをフィラメント2上に運ぶことになる。

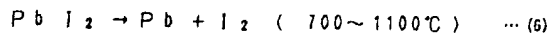
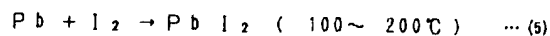
この際、原料Ti中に含まれる不純物は、Tiに比べヨウ素と反応性が低くヨウ化物を形成しにくかったり、仮に形成してもそのヨウ化物の蒸気圧が低く気体化しにくい場合は、原料Ti中に残存する。

このようにしてTiの精製が行われ、フィラメント2上に高純度Tiが成長する。

また、Zr、Pbも上記と同様の原理及び装置により高純度Zr、高純度Pbを製造することができる。ZrI<sub>4</sub>の生成、解離反応は以下の温度範囲で起こる。



また、PbI<sub>2</sub>の生成、解離反応は、以下の温度範囲で起こる。



しかしながら、従来の場合においては、ヨウ化物分解法は単金属について高純度精製を行うものであって、上記金属ターゲットに用いることができる高純度多元合金を生成することができなかった。

(発明が解決しようとする課題)

即ち、従来の場合においては、ヨウ化物分解法の利用は、あくまで単金属を高純度に精製するための利用でしかなく、高純度多元合金を生成するための工夫が全くなされてなかった。従って、

従来は、複数種類の高純度金属を得た後、別工程で高純度多元合金を作らなければならず、またこの別工程にて不純物が混入するおそれがあるという不具合があった。

本発明は、係る課題に鑑みてなされたもので、高純度多元合金を単一工程で生成し得る高純度多元合金製造装置を提供することを目的とする。

#### [発明の構成]

##### (課題を解決するための手段)

本発明は、上記の目的を達成するため、反応容器と、前記反応容器内に配置された2種類以上の原料を各別に加熱してそれぞれのヨウ化物を生成させるヨウ化物生成手段と、前記ヨウ化物生成手段により生成した2種類以上のヨウ化物を同時に解離させる析出手段と、を具備することを特徴とする高純度多元合金製造装置である。

即ち、本発明による高純度多元合金製造装置は第1図に示す如くの構成であって、ハステレイB製の反応容器6内に、基板7の配設位置を中心として全方位を等分する位置関係で複数個の原料加

ータ17で覆われている。

前述した各部構成において、反応容器6内の温度はヒータ17の加熱により200～300℃に保持され、これによりヨウ化物が浮遊中に固化されないようにされる。

複数個の原料加熱装置8における各加熱装置8a～8cは、それぞれ原料を異なる温度で各別に加熱してヨウ化物を生成できるものである。例えば加熱装置8aに装荷した原料9aがTiのとき、このTiを加熱装置8aにより600℃に加熱保持し、また加熱装置8bに装荷した原料9bがZrのとき、このZrを加熱装置8bにより300℃に加熱保持し、また加熱装置8cに装荷した原料9cがPbのとき、このPbを200℃に加熱保持することにより、それら各原料のヨウ化物を生成することができる。

基板ステージ12に搭載した基板7は、上記3種類の原料に基づく3種類のヨウ化物がそれぞれ解離する例えば1100℃以上に赤外線放射加熱ランプ15の熱放射により加熱保持するようにな

熱装置8を反応容器6の半径方向に移動可能に配設する。

原料加熱装置8は、原料の種類数に応じて配設することができるものであり、原料が例えばPb、Zr、Tiであれば、この数に応じて第2図に示すように、原料加熱装置8a～8cが配設される。この原料加熱装置8a～8cは、ヨウ化物生成手段として機能されるもので、原料9a～9cに対応させて加熱ヒータ10a～10c及びリフレクタ11a～11cを実装している。

そして、基板7の配設位置には、基板ステージ12を設けており、この基板ステージ12は回転機構13により回転駆動される。

更に、基板7の上方には、反応容器6の石英製窓14があり、この石英製窓14を通して赤外線放射加熱ランプ15の放射熱が基板7に加えるようになされている。なお、16は赤外線放射加熱ランプ15の電源である。

また、反応容器6内は、ヨウ素雰囲気をつくるようになされており、この反応容器6の周壁はヒ

されている。

反応容器6は、ヨウ素に対して耐食性が良好なハステロイやインコネルなどのニッケル基合金あるいは内面にヨウ素に対して耐食性の良好な金属であるモリブデン(Mo)やタングステン(W)の被覆層を設けてもよい。

基板7の加熱手段としては、第3図に示す如く誘導加熱用コイル18及びこの電源19からなる誘導加熱式加熱手段を用いることができる。なお、第3図において第1図と同一符号は対応する部分を示している。

基板7の代りに、通電加熱により高温に加熱されるフィラメントを適用することができる。

更に、条件設定は、以下に行える。

即ち、基板7上での金属の析出速度がヨウ化物生成温度及び解離温度に依存することに対応させて、それら各温度を種々に変えることにより、Pb、Zr、Tiの析出速度を変えることができ、つまり、組成の異なるPb-Zr-Ti合金を作ることができる。



原料9a～9cから基板7への拡散が律速するような条件で析出が進行する場合には、原料9a～9cと基板7との距離を変えることにより、組成をコントロールできる。

(作用)

このような本発明による高純度多元合金製造装置であれば、ヨウ素雰囲気中で2種類以上の原料を各別に加熱しヨウ化反応を生じせしめ、解離反応により所望の高純度多元合金を析出することができる。

例えば、原料としてPb、Zr、Tiが選択された場合には、そのPb、Zr、Tiを各別に加熱しヨウ化反応を生じせしめ、解離反応により高純度Pb-Zr-Ti合金を析出することができる。この高純度Pb-Zr-Ti合金は、LSI用PZT膜作成のターゲットの素材として使用することができる純度を有している。他にも、Bi、Cu、Sr、Caの如くヨウ素との反応性が高くヨウ化物<sup>今</sup>解法により生成可能な元素がある。これから元素の何れか2種類以上を原料として選択し、

各原料9a～9cを基板7の中心から70mmの位置に固定配置した。そして、原料9aのスポンジTiを600℃に加熱保持し、原料9bのスポンジZrを300℃に加熱保持し、原料9cのPbを200℃に加熱保持した。

また、反応容器6内は、5gのヨウ素によりヨウ素雰囲気をつくるとともに、反応容器6内の温度を200℃に加熱保持した。

そして、基板7としてモリブデン(Mo)製の基板を用い、この基板7を赤外線放射加熱ランプ15により1100℃に加熱保持した。

更に、基板ステージ12を回転機構13により一定速度で回転させて、基板7面内のヨウ化物の付着濃度分布が一定となるように基板7を回転させた。

こうした条件下において、上記した(i)～(d)式に従ってヨウ化物生成反応及び解離を行わせることを、20時間継続したところ、約36gのPb-Zr-Ti合金を作成することができた。

反応容器6を十分に冷却した後、基板7を反応

高純度多元合金を作成することができる。こうして得られる高純度多元合金は、酸化物超電導薄膜作成用ターゲットの素材として使用することができる。

更に、高純度多元合金の組成を異らせたい場合、各原料を加熱する温度を種々変更することにより達成できる。また、原料から基板への拡散が律速するような条件では、原料と基板との距離を変えることで対応できる。

これらの他にも利点があり、例えば溶解などによる合金化のプロセスが省けるばかりでなく、溶解時の雰囲気あるいはるつばや鑄型からの汚染を防ぐことができる。

(実施例)

第1図に示された構成による実施例を以下に詳述する。

加熱装置8aに100gのスポンジTiを原料9aとして装着し、加熱装置8bに100gのスポンジZrを原料9bとして装着し、加熱装置8cに100gのPbを原料9cとして装着して、

容器6内から取り出し、基板7上のPb-Zr-Ti合金についてエネルギー分散型のX線分析装置により組成分析を行ったところ、組成のばらつきが小さくほぼ均一な26at%Zr-24atTi-Pb合金であった。

このようにして、本発明の一実施例装置により得られたZr-Ti-Pb合金の不純物濃度を分析した結果を第1表に示す。但し、第1表において、Aは本発明による26at%Zr-24atTi-Pb合金を示し、Bは従来の溶解法により製造した25at%Zr-25atTi-Pb合金を示す。なお、単位はWt. ppmである。

第1表

	Fe	Ni	Cr	Cl	Si	Al	O
B	500	150	350	100	200	150	700
A	10	5	5	10	10	10	60

[発明の効果]

以上説明したように、本発明によれば、強誘電

体メモリのPZT膜を作成するために用いる金属ターゲット等の素材となる高純度多元合金を単一工程で生成することができるから、半導体技術分野等の如く高純度多元合金を用いる技術分野の発展に大きく寄与することができる。

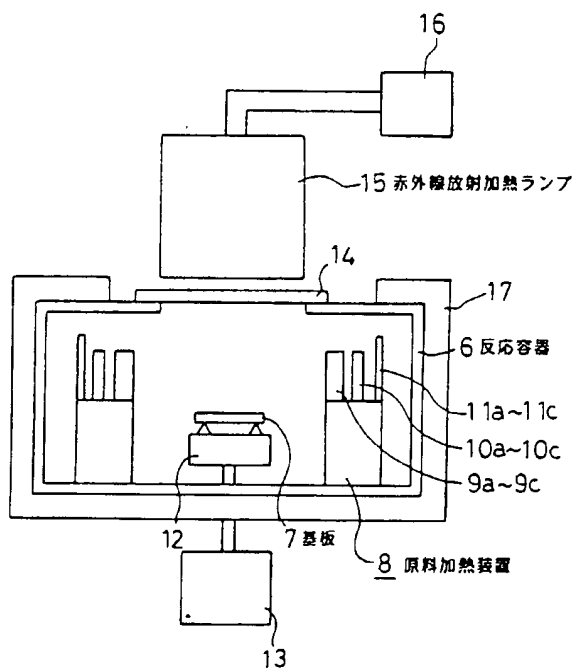
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明が適用された一実施例の高純度多元合金製造装置の概略を示す構成図、第2図は3種類の原料を用いる場合の原料加熱装置の配置状態を示す配置図、第3図は本発明が適用された他実施例の高純度多元合金製造装置の概略を示す構成図、第4図は強誘電体の電圧-分極のヒステリシス特性を示す特性曲線図、第5図は従来の高純度金属製造装置の概略を示す構成図である。

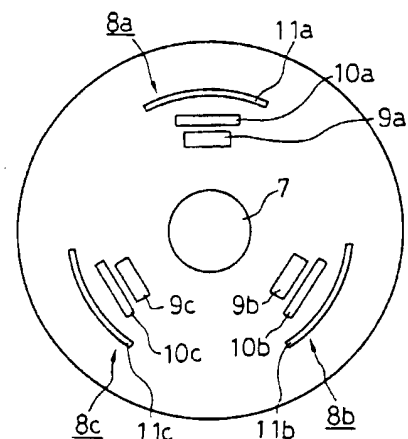
- 6…反応容器                      7…基板  
8, 8a, 8b, 8c…原料加熱装置  
9a, 9b, 9c…原料  
10a, 10b, 10c…加熱ヒータ  
11a, 11b, 11c…リフレクタ  
12…基板ステージ    13…回転機構

- 14…石英製窓    15…赤外線放射加熱ランプ  
16…電源                      17…ヒータ  
18…誘導加熱用コイル    19…電源

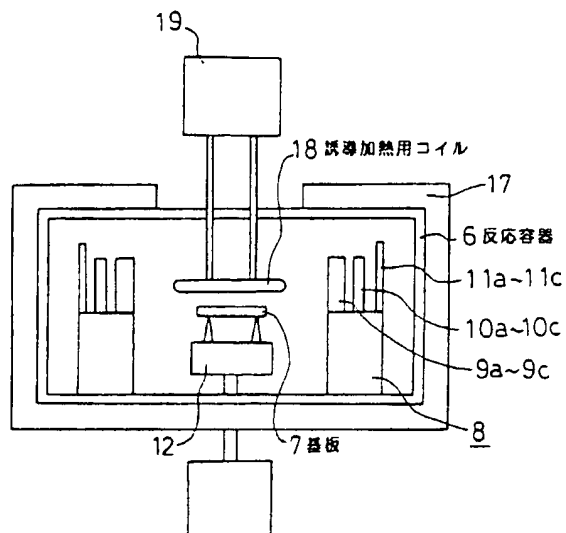
代理人弁理士 三 好 保 男



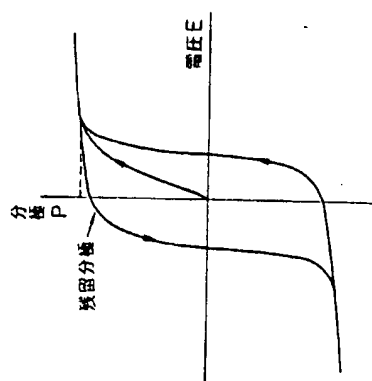
第1図



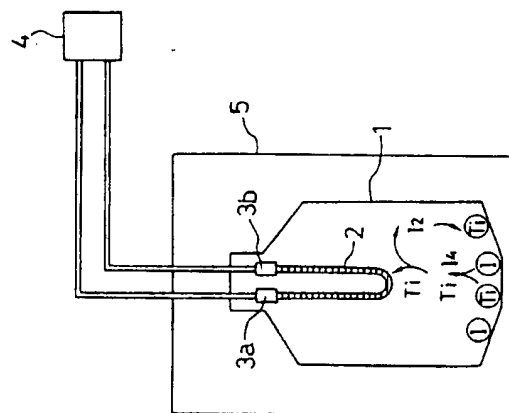
第2図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

PAT-NO: JP401092338A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01092338 A

TITLE: HIGH PURITY NIOBIUM-TITANIUM ALLOY  
SPONGE AND ITS  
MANUFACTURE

PUBN-DATE: April 11, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HARADA, MINORU

YOSHIZUMI, SHOICHI

SHIBUYA, SHUICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON SODA CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP62245916

APPL-DATE: October 1, 1987

INT-CL (IPC): C22C027/02, C22B034/12 , C22B034/24 ,  
C22C001/00 , C22C014/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To easily manufacture a uniform high purity Nb-Ti alloy sponge by reducing specific ratios of NbCl<sub>5</sub> and TiCl<sub>4</sub> into specific compsn. of Nb and Ti, by Na.

CONSTITUTION: NbCl<sub>5</sub> and TiCl<sub>4</sub> in which the ratio of 20~70wt.% Nb and the balance Ti is regulated are charged to a reactor; Na is added thereto and the mixture is heated to about

600~850°C. As the  
using amt. of said Na, its stoichiometry compositional one  
or about >0.5% one  
are suitably regulated. By this heating treatment,  
NbCl<sub>5</sub> and  
TiCl<sub>4</sub> are simultaneously reduced. The reaction  
products obtd. by this  
method are furthermore heated to about ≥900°C to  
conclude the reaction,  
are cooled, thereafter crushed, washed by a water soln. of  
hydrochloric acid  
and the thereafter subjected to vacuum drying. By this  
method, the titled  
sponge consisting of 20~70wt.% Nb and the balance Ti  
with inevitable  
impurities and having uniform compsn. is obtd.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-92338

⑬ Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成1年(1989)4月11日
C 22 C 27/02	1 0 2	6735-4K	
C 22 B 34/12	1 0 2	7619-4K	
		7619-4K	
C 22 C 1/00		C-7518-4K	
14/00		B-6735-4K	審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

⑮ 発明の名称 高純度ニオブチタン合金スポンジ及びその製法

⑯ 特 願 昭62-245916

⑰ 出 願 昭62(1987)10月1日

⑱ 発 明 者	原 田 稔	東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内
⑲ 発 明 者	吉 住 庄 一	新潟県中頸城郡中郷村大字藤沢950 日本曹達株式会社二本木工場内
⑲ 発 明 者	渋谷 秀 一	新潟県中頸城郡中郷村大字藤沢950 日本曹達株式会社二本木工場内
⑳ 出 願 人	日本曹達株式会社	東京都千代田区大手町2丁目2番1号
㉑ 代 理 人	弁理士 横山 吉美	

## 明 細 書

本発明は高純度のニオブチタン合金スポンジに関するものである。

〔従来の技術〕

## 1. 発明の名称

高純度ニオブチタン合金スポンジ及びその製法

超電導材料は、核磁気共鳴診断装置、高エネルギー粒子加速器、磁気浮上列車に使用され更に多くの用途が期待されている。金属系の超電導材料としては、主としてニオブチタン(Nb-Ti)合金が用いられており、この合金の組成は、ニオブ含有量が30～60重量%のものである。

## 2. 特許請求の範囲

(1) ニオブが20～70重量%、残部チタン及び不可避不純物からなる高純度ニオブチタン合金スポンジ。

(2) 超電導材料用である特許請求の範囲第1項記載の合金スポンジ。

(3) ニオブが20～70重量%、残部チタンとなる量比の五塩化ニオブと四塩化チタンとを、ナトリウムにて還元することを特徴とするニオブを20～70重量%、残部チタン及び不可避不純物からなる高純度ニオブチタン合金スポンジの製造法。

このNb-Ti合金は、粉末又はスポンジ或は板状又は棒状のチタンとニオブの夫々の材料を用意し、これら材料を夫々混合するか、又は適当な形に組み合わせて清耗電極を製作し、これを真空又は不活性雰囲気下でアーク溶解を行ないNb-Ti合金インゴットとすることにより製造される。

これらのインゴットは、目的に応じて加工される。例えば、圧延加工してビレットを作り、銅管に入れて更に圧延して伸線加工して超電導線材とする。一般に、Nb-Ti合金の超電導線材を製造するためには、特に材料中の酸素などのガス不純物

3. 発明の詳細な説明  
(産業上の利用分野)

や、鉄などの磁性金属不純物の含有量が少ないことが要求されると共に、チタンとニオブの合金組成は均一であることが必要である。

このためNb-Ti合金材料を作るためには、使用するチタンとニオブの材料は夫々高度に精製されたものを使用する必要がある、特にニオブについては、一般に材料中の酸素などの不純物を除去するために、通常電子ビーム溶解を用いた精製処理が行なわれている。

また、Nb-Ti合金の造塊処理を行うアーク溶解工程においては、チタンとニオブの合金成分の均一化をはかるため、例えば特公昭55-6089号公報ではニオブ板とチタン板を交互に張り合わせたものや、特開昭61-253353号ではチタン中空体内にニオブ中空体を内装した複合消耗電極を使用するなど消耗電極の製作方法についても色々な改良や提案がなされている。

また、チタンと種々の合金スポンジの製造法は、特公昭49-1371号公報に記載されているが、チタン以外の合金成分が10%以上含有する合金

スポンジは示唆されていない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、ニオブ及びチタンの各々の金属を経ることなく、均一なNb-Ti合金を製造するものであり、高純度のNb-Ti合金スポンジを提供するものである。

(問題を解決するための手段)

本発明は、ニオブが20~70重量%、残部チタン及び不可避不純物からなる高純度ニオブチタン合金スポンジであり、該スポンジは、超電導材料素材として有用であり、また、ニオブを20~70重量%、残部チタンとなる量比の五塩化ニオブと四塩化チタンをナトリウムにて還元することとを特徴とするニオブが20~70重量%、残部チタン及び不可避不純物からなる高純度ニオブチタン合金スポンジの製造法である。

本発明に於いては、ニオブが20~70重量%、残部チタンとなる量比の五塩化ニオブと四塩化チタンをナトリウムと反応させる。

五塩化ニオブと四塩化チタンの使用量は、五塩

化ニオブ( $\text{NbCl}_5$ ; 分子量270)中のニオブの重量( $\text{NbCl}_5$  1g分子当り約92.9g)及び四塩化チタン( $\text{TiCl}_4$ ; 分子量190)中のチタンの重量( $\text{TiCl}_4$  1g分子当り約47.9g)から容易に計算できる。又、ナトリウムの使用量は、化学量論量ないし0.5%過剰であり、五塩化ニオブ1モル当り5モル、四塩化チタン1モル当り4モルの量である。例えば、ニオブ20%チタン80%の合金スポンジを1kg製造するとすれば、五塩化ニオブ582g、四塩化チタン3,168g及びナトリウム1,783gであり、ニオブ70%チタン30%の場合は、五塩化ニオブ2,035g四塩化チタン1,188g及びナトリウム1,442gである。

反応を実施するに当っては、還元反応容器に所定量のナトリウムを仕込み、600~850℃の温度範囲に保持して、ニオブが20~70重量%、残部チタンとなる量比の所定量の五塩化ニオブと四塩化チタンを導入する。所定量のナトリウムは予めその全量を反応容器に導入するか、また、五

塩化ニオブと四塩化チタンと同時に若しくは交互に導入しても良い。また、予め反応容器でニオブとチタンの低次塩化物を作り、これに所定量のナトリウムを追加して製造することもできる。この場合、反応温度は五塩化ニオブと四塩化チタンの導入が完了するまで150~850℃に保持されるが通常は600~850℃が好ましい。供給する四塩化チタンと五塩化ニオブの仕込割合は、四塩化チタンは流量計を用い、また五塩化ニオブはフィダー等によって調節される。

反応生成物は更にこれを900℃以上に加熱して、反応を完結させた後、これを冷却して取出す。

取出した反応生成物は破碎し塩酸水溶液にて洗滌した後、真空乾燥することにより組成が均一な高純度のNb-Ti合金スポンジが得られる。

このようにして得られたNb-Ti合金スポンジは、そのまゝこれをプレス成形してブリケットを作り、これを真空または不活性雰囲気中でアーク溶解することにより、容易に均質なNb-Ti合金インゴットが得られるのである。

本発明の不可避不純物としては、原料並びに製造工程から、酸素、窒素、ナトリウム、塩素、鉄、ニッケル、マンガンなどの不純物が混入する。この内、問題になる不純物は酸素、ナトリウム、塩素、鉄であるが、これらの不純物はどれも超電導材料として使用可能な許容限度以下に制御することができる。特にナトリウム還元によって混入するナトリウムと塩素はその蒸気圧特性の関係から真空または不活性雰囲気下でのアーク溶解することにより除去される。反応容器からマンガン、ニッケル、クロムなどが、混入するが、総量として100ppm以下である。

また、酸素と鉄については、酸素1,000ppm以下、鉄200ppm以下であることが望ましいが、供給する四塩化チタンと五塩化ニオブの量比によって影響される。即ち供給する五塩化ニオブがニオブとして70重量%以上となる量を加えると、五塩化ニオブ及びその低次塩化物による反応容器材質に対する腐蝕性が増大して、鉄含有量の少ないNb-Ti合金スポンジが得られない。

した金属ナトリウム9.328kgを仕込み、電気炉にて650℃に加熱した。

次に反応温度を650～850℃に維持しながら、五塩化ニオブ9.334kgと四塩化チタン11.051kgを同時に滴下して6.0時間で、1次反応を行なった。

更に950℃で3時間加熱する2次反応を行って反応を完結させた。

反応生成物を冷却し、取出した後粉碎し、1%塩酸でリーチし、水洗后真空乾燥を行なった。

得られたNb-Ti合金スポンジの収率は98%であり、製品の酸素含有量は400ppm、鉄含有量は50ppm、Ti46.3%を含有するNb-Ti合金スポンジが得られた。またX線回折の結果、Nb-Tiの合金を形成していることが確認された。

(発明の効果)

本発明によれば、高純度のニオブを使用することなく、酸素が1,000ppm以下鉄が200ppm以下の高純度のNb-Ti合金を簡単に製造することが出来、得られた新規な合金スポンジは超電導材

また、五塩化ニオブがニオブとして20重量%以下の量を加えた場合には反応領域において、ニオブとチタンの低次塩化物と副生食塩との共融溶の形成が阻害されて好ましくない。

即ち五塩化ニオブがニオブとして20重量%以上の量を加えることにより反応領域において、ニオブとチタンの共融低次塩化物が形成され、反応が緩慢に進行し、Nb-Ti合金の結晶生成が進行して合金組成が均質となり、Nb-Ti合金スポンジを水洗するリーチング工程において、酸素汚染され難い大きく成長したNb-Ti合金の結晶を得ることができる。

以上、要するに、ニオブとして20～70重量%、残部チタンとなる量比の五塩化ニオブと四塩化チタンをナトリウムによって同時に還元することにより、1,000ppm以下の酸素及び200ppm以下の鉄を含有する高純度のNb-Ti合金スポンジを製造することが可能である。

実施例

鉄製の還元反応容器にアルゴン雰囲気下で精製

料用として簡便に用いることができ、例えばそのまゝ真空又は不活性雰囲気下でアーク溶解を行うことにより任意に加工できる。

出願人 (430) 日本曹達株式会社

代理人 (7125) 横山吉英